

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関
国際事務局



(43)国際公開日
2002年1月24日 (24.01.2002)

PCT

(10)国際公開番号
WO 02/07239 A1

- (51)国際特許分類: H01M 4/38, 4/02, 10/40
(21)国際出願番号: PCT/JP01/06189
(22)国際出願日: 2001年7月17日 (17.07.2001)
(25)国際出願の言語: 日本語
(26)国際公開の言語: 日本語
(30)優先権データ:
特願2000-218528 2000年7月19日 (19.07.2000) JP
(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSHISHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
(72)発明者; および
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 佐藤俊忠 (SATO, Toshitada) [JP/JP]; 〒538-0044 大阪府大阪市鶴見区放出東3-25-9-306 Osaka (JP). 美藤靖彦 (BITO, Yasuhiko) [JP/JP]; 〒587-0032 大阪府南河内郡美原町さつき野東3-21-19 Osaka (JP). 岡村一広 (OKAMURA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒573-0013 大阪府枚方市星丘2-44-4 Osaka (JP). 新田芳明 (NITTA, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒573-1122 大阪府枚方市西船橋1-53-6 Osaka (JP).
(74)代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
(81)指定国(国内): CN, KR, US.
(84)指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
国際調査報告書

[続葉有]

(54)Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL.

(54)発明の名称: 非水電解質二次電池

(57)Abstract: A non-aqueous electrolyte secondary cell which has a negative electrode which comprises alloy particles comprising at least two selected from the group consisting of a metal element and a semi-metal element, oxygen and nitrogen, wherein the alloy particles have a A phase being capable of electrochemically occluding and releasing lithium ions and a B phase having permeability or conductivity for lithium ions. The B phase preferably contains both oxygen and nitrogen in more amounts than the A phase. The secondary cell can be used for solving problems that the alloy is likely to be pulverized during charge discharge cycle, and as a result, a cell using the alloy shows a short cycle life and not satisfactory discharge characteristics, which are accompanied by a conventional non-aqueous electrolyte secondary cell having a negative electrode comprising an alloy capable of occluding and releasing lithium.

(57)要約:

負極にリチウムの吸蔵・放出が可能な合金を含む非水電解質二次電池は、合金が充放電サイクル時に微粉化するため、サイクル寿命が短く、高率放電特性も不充分である。この問題を解決するために、金属元素および半金属元素よりなる群から選ばれた少なくとも2種と、酸素と、窒素とを含む合金粒子からなる負極を用いる。前記合金粒子は、電気化学的にリチウムイオンの吸蔵・放出が可能なA相と、リチウムイオン伝導性またはリチウムイオン透過性を有するB相とを有し、B相は、A相よりも、酸素および窒素を多く含有することが好ましい。

WO 02/07239 A1

BEST AVAILABLE COPY



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCIガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

非水電解質二次電池

技術分野

本発明は、非水電解質二次電池に関する。さらに詳しくは、本発明は、改良された負極を有し、高容量で、長寿命で、高率放電特性に優れた非水電解質二次電池に関する。

背景技術

非水電解質二次電池の正極には、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 V_2O_5 、 Cr_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 などのカルコゲン化合物を用いることができる。これらは、リチウムイオンが出入りできる層状もしくはトンネル構造を有する。

一方、非水電解質二次電池の負極には、金属リチウムを用いることができる。この場合、高電圧で高エネルギー密度の電池を実現できる。しかし、金属リチウムを用いると、充電時に金属リチウムの表面にリチウムのデンドライトが析出するため、充放電効率が低下したり、デンドライトが正極に接触して内部短絡を起こしたりする。従って、近年は、金属リチウムより容量は小さいが、リチウムを可逆的に吸蔵・放出できる黒鉛系の炭素材料が負極に用いられている。そして、サイクル特性と安全性に優れたりリチウムイオン二次電池が実用化されている。

しかし、炭素材料の実用容量は 350 mA h/g と小さく、炭素材料の理論密度は 2.2 g/cc と低い。そこで、より高容量な負極を与える合金粒子を、負極材料に用いることが望まれている。

しかし、合金は、一般的にリチウムイオンの挿入・脱離にともなって

膨張・収縮を繰り返すことにより、微粉化する。微粉化した合金は、負極内で他の合金粒子や導電剤との接点を失い、負極の導電性を低下させる。すなわち、微粉化した合金は、見かけ上は不活性な活物質となり、電池の容量が減少する。

上記問題を鑑み、以下の提案がなされている。

特開平11-86854号公報では、負極材料である合金の一粒子内に、リチウムを吸蔵できる相と、吸蔵しない相とを共存させることが提案されている。充電状態では、リチウムを吸蔵しない相がリチウムを吸蔵する相の膨張応力を緩和するため、粒子の膨張による微粉化が抑制される。

特開平11-86853号公報では、負極材料である合金の一粒子内に、リチウムを吸蔵する相を2種以上共存させることが提案されている。リチウム吸蔵時には、両相が膨張するが、その膨張応力が各相で異なるため、2相間の膨張率の差を小さくすることで、粒子の微粉化が抑制される。各相は、粒子内で、微小な結晶粒として存在する。リチウム吸蔵時には、結晶粒の界面に応力が分散するものと考えられる。

しかし、上記提案に沿った負極材料であっても、微粉化を抑制し、充放電の繰り返しによるサイクル特性の劣化を防ぐには、充分ではない。この理由として以下が考えられる。

前者の提案では、各相の膨張率が大きく異なる。そのため、粒子内で不均一な応力が発生し、部分的に強い応力が生じる。リチウムを吸蔵しない相は、この応力を充分に緩和できない。このため、結局、粒子は微粉化し、伝導ネットワークから遊離すると考えられる。また、リチウムを吸蔵しない相が、リチウムイオンの移動を妨げるため、電池の高率放電特性も充分ではない。

後者の提案では、両方の相がリチウムイオンを吸蔵するため、リチウ

ム吸蔵時の相間の膨張率の差は小さくなる。しかし、粒子全体の体積膨張が大きいため、粒子間や粒子と集電体との間に隙間を生じ、集電不良を起こしやすい。このため合金粒子は、負極内で、伝導ネットワークから遊離しやすいと考えられる。すなわち、後者の提案では、膨張・収縮による合金粒子の微粉化は抑制できるが、充放電サイクルに伴う放電容量の低下を抑制することが困難である。

一方、負極材料に、金属酸化物を用いる提案もある。

例えばIdotaらは、スズ酸化物を含む高容量かつ長寿命の負極を提案している (Science, 276, 5317, 1395–1397(1997))。しかし、初回の充電過程で、スズ酸化物内の2価または4価のスズを、0価の金属状態まで還元する必要がある。従って、電池の不可逆容量が大きくなり、充放電サイクルに関与しないリチウム量が多くなる。そのため低容量の電池しか得ることができない。

以上のように、従来の合金や酸化物からなる負極を用いた電池は、サイクル特性が劣化しやすく、低容量になりやすいという問題がある。

発明の開示

本発明は、高容量で、サイクル寿命が長く、高率放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

本発明は、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極およびリチウム塩を含む非水電解質からなる非水電解質二次電池であって、前記負極が、金属元素および半金属元素よりなる群から選ばれた少なくとも2種と、酸素および窒素から選ばれた少なくとも1種とを含む合金粒子からなり、前記合金粒子が、電気化学的にリチウムイオンの吸蔵・放出が可能なA相と、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出できないがリチウムイオン伝導性またはリチ

ウムイオン透過性を有するB相とを有し、A相における酸素含有率 W_{a0} と窒素含有率 W_{a1} との合計が0.5重量%未満であり、B相における酸素含有率 W_{b0} と窒素含有率 W_{b1} との合計が1.0重量%以上である非水電解質二次電池に関する。半金属元素には、Si、Sbなどを用いることができる。

A相は、Sn、Si、Al、Ga、In、Pb、SbおよびBiよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。

B相は、Ti、Zrおよび希土類元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。

A相は、B相に囲まれていることが好ましい。

A相における酸素含有率 W_{a0} と窒素含有率 W_{a1} およびB相における酸素含有率 W_{b0} と窒素含有率 W_{b1} は、 $\{(W_{b0}+W_{b1})/(W_{a0}+W_{a1})\} > 4$ を満たすことが好ましい。

前記合金粒子における酸素含有率 W_0 と窒素含有率 W_n は、 $0 < W_0 < 1.0$ 重量%、 $0 < W_n < 1.0$ 重量%、および 0.5 重量% $\leq W_0 + W_n \leq 1.0$ 重量%を満たすことが好ましい。

前記合金粒子は、さらに、フッ素、硫黄およびリンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことができる。この場合、前記合金粒子における、フッ素、硫黄およびリンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の含有率 W_f と、酸素含有率 W_0 と、窒素含有率 W_n との合計は、 $0.5 \sim 1.0$ 重量%であることが好ましい。また、 W_f は $0.5 \sim 1$ 重量%であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明にかかる合金粒子の容量特性を評価するための試験セルの縦断面図である。

図2は、本発明にかかる合金粒子を含む円筒形電池の縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、合金粒子からなる負極材料の膨張・収縮にともなう微粉化を、酸素および窒素から選ばれた少なくとも1種を含むリチウムイオン伝導性またはリチウムイオン透過性を有するB相の作用で抑制するものである。B相がリチウムイオン伝導性を有する場合、B相は少なくともリチウムイオン透過性を有すると考えられる。

A相は、Sn、Si、Al、Ga、In、Pb、SbおよびBiよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素（以下、A群元素という。）を含むことが好ましい。A群元素は、電気化学的にリチウムと合金を形成しやすい元素である。A群元素を含む負極を用いたリチウム二次電池の場合、リチウム吸蔵量が大きく、高い容量が得られる。

A相におけるA群元素の含有率は、50mol%以上であることが望ましい。

B相は、Ti、Zrおよび希土類元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素（以下、B群元素という。）を含むことが好ましい。希土類元素には、例えばLa、Ceなどを用いることができる。

B群元素は、リチウムとほとんど反応しないが、酸素との反応性および窒素との反応性が高い。従って、酸素および窒素の存在下にA群元素とB群元素とが共存すると、B群元素の酸化反応および窒化反応が優先的に起こり、A群元素の酸化反応および窒化反応は抑制される。A群元素およびB群元素が、金属間化合物を形成し、または溶融している状態で、前記反応が起こると、A群元素とB群元素とが充分に微細分散された状態であるため、微細な結晶粒からなる低結晶または非晶質のB相が形成される。従って、B相には多くの粒界が形成されており、原子配列

の長距離秩序は見られない。このようなB相を含む合金粒子は良好な塑性を有するため、A相の微粉化は起こりにくい。また、良好なりチウムイオン伝導性を有する合金粒子が得られるため、高率放電特性の良好な電池を実現できる。

合金粒子におけるB群元素の含有率は、5～70重量%であることが、容量の確保の点から望ましい。また、5～30重量%であることが、容量と、サイクル寿命と、高率放電特性の確保の点で望ましい。

A群元素も、酸素および窒素と反応するが、その反応性はB群元素に比べてはるかに小さい。従って、A相によるリチウムイオンの吸蔵・放出量が低下することはない。

仮にB相がB群元素を含まない場合、酸素および窒素の存在下において、酸素および窒素が、B相だけでなく、A相とも同様に反応する。その結果、A相内に多量の酸化物および窒化物が形成され、リチウムの吸蔵・放出量が減少し、容量が低下する。

合金粒子では、A相がB相で取り囲まれていることが好ましい。

合金粒子がこのような構造を有することにより、A相の膨張・収縮で発生する応力が効率的に分散され、微粉化抑制の効果が高まる。

A相における酸素含有率W_{a0}と窒素含有率W_{aN}およびB相における酸素含有率W_{b0}と窒素含有率W_{bn}は、{ (W_{b0}+W_{bn}) / (W_{a0}+W_{aN}) } > 4を満たすことが好ましい。4 ≥ { (W_{b0}+W_{bn}) / (W_{a0}+W_{aN}) }になると、A相における酸素や窒素の含有率が高くなるため、初回充電時の不可逆容量が大きくなる。

合金粒子における酸素含有率W_oおよび窒素含有率W_nは、放電容量と、寿命特性と、高率放電特性とのバランスの点で、0 < W_o < 10重量%、0 < W_n < 10重量%および0.5重量% ≤ W_o + W_n ≤ 10重量%を満たすことが望ましい。W_o + W_nが0.5重量%未満では、本発明の微粉化

抑制および効率放電特性向上の効果が小さくなる。一方、 $W_0 + W_n$ が 10 重量%をこえると、初回充電時における不可逆容量が増加し、放電容量が低下する。また、合金粒子が酸素や窒素を過度に含むと、活物質密度が低下し、体積エネルギー密度が減少する。従って、1 重量% $\leq W_0 + W_n \leq 5$ 重量%が満たされることが最も好ましい。

合金粒子は、酸素および窒素から選ばれた少なくとも 1 種に加えて、フッ素、硫黄およびリンよりなる群から選択された少なくとも 1 種を含むこともできる。

フッ素、硫黄およびリンは、A 相よりも、B 相に選択的に導入される。フッ素、硫黄またはリンが B 相に導入されると、フッ化物、硫化物またはリン化物が B 相内で生成する。

これによって、リチウムイオン伝導性やリチウムイオン透過性がさらに向上し、優れた高率放電特性が得られる。

微粉化抑制の優れた効果を得るには、合金粒子における、フッ素、硫黄およびリンよりなる群から選択された少なくとも 1 種の含有率と、酸素含有率と、窒素含有率との合計が 0.5 ~ 1.0 重量%、さらには 1 ~ 5 重量%であることが好ましい。

A 相のリチウム吸蔵・放出量の低下を防ぎつつ、B 相による応力緩和の大きな効果を得るためにには、合金粒子に含まれるフッ素、硫黄およびリンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種と、酸素と、窒素との総量の 70 重量%以上が、B 相に含まれていることが好ましい。

酸素および窒素は、ガスマトマイズ法、水アトマイズ法、メカニカルアロイング法等の手法を利用して、その量を制御しながら合金中に導入することができる。フッ素、硫黄およびリンよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種も同様に合金中に導入することができる。

次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

実施例

始めに本発明にかかる合金粒子を評価するための試験セルおよび円筒形電池について説明する。

(i) 試験セル

試験セルは、合金粒子の容量特性の評価に用いた。

図1に示す試験セルを作製した。

負極合金粒子7.5 gと、導電剤としての黒鉛粉末2 gと、結着剤としてのポリエチレン粉末0.5 gとを混合して負極合剤とした。この合剤0.1 gを直径17.5 mmに加圧成形して試験電極1とした。試験電極1はケース2の中に置いた。次に、微孔性ポリプロピレン製セパレータ3を試験電極1の上に置いた。

1モル／リットルのLiClO₄を溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンとの体積比1：1の混合液を非水電解質としてケース2に注液した。

ケース2の開口部は、内面に直径17.5 mmの金属リチウム4が張り付いた、周縁部にポリプロピレン製ガスケット5を配した封口板6で封口し、試験セルを完成した。

(ii) 円筒形電池

円筒形電池は、高率放電特性とサイクル寿命の評価に用いた。

図2に示す円筒形電池を作製した。

正極活物質であるLiMn_{1.8}C_{0.2}O₄は、Li₂CO₃とMn₃O₄とC₆CO₃とを所定のモル比で混合し、900℃で加熱することによって合成した。正極活物質は、100メッシュ以下に分級した。

上記正極活物質100 gと、導電剤としての炭素粉末10 gと、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン8 gを含む水性ディスパージョ

ンと、適量の純水とを加え、充分に混合してペーストを得た。得られたペーストをアルミニウム製の芯材に塗布し、乾燥、圧延して、正極 1 1 を得た。正極芯材には、アルミニウム製の正極リード 1 4 を超音波溶接で取り付けた。

一方、合金粒子と、導電剤としての黒鉛粉末と、結着剤としてのスチレンブタジエンゴムとを、重量比 7 0 : 2 0 : 1 0 の割合で混合し、得られた混合物に適量の水を加えてペーストを得た。得られたペーストを銅製の芯材に塗布し、140℃で乾燥し、負極 1 2 とした。負極芯材には、銅製の負極リード 1 5 を超音波溶接で取り付けた。

正極と負極とを、両極板より幅の広い帯状の多孔性ポリプロピレン製セパレータ 1 3 を介して、渦巻状に捲回し、極板群を構成した。極板群は、その上下部にそれぞれポリプロピレン製の絶縁板 1 6 および 1 7 を配して、電槽 1 8 に挿入した。

電槽 1 8 の上部に段部を形成した後、1 モル／リットルの LiClO₄を溶解したエチレンカーボネートとジメトキシエタンとの体積比 1 : 1 の混合液を非水電解質として電槽 1 8 に注液した。電槽 1 8 の開口部を正極端子 2 0 を有する封口板 1 9 で密閉し、円筒形電池を完成した。

(iii) 容量特性の評価

試験セルを、0.5 mA / cm²の一定電流で端子電圧が 0 V になるまで充電（合金粒子にリチウムイオンが挿入される反応）を行った。次に、端子電圧が 1.5 V になるまで 0.5 mA / cm²の電流で放電（合金粒子からリチウムイオンが放出される反応）を行った。そして、放電容量 (C_{dis}/c) を求めた。また、充電容量に対する放電容量の割合 (R_{dis}/c) を百分率で求めた。前記百分率値 R_{dis}/c が低いことは、初回充電時に不可逆反応が多く起こっていること、すなわち電気化学的

に不可逆容量が多いことを意味する。

(iv) 高率放電特性とサイクル寿命の評価

円筒形電池を、20°Cで、0.2C（5時間率）の定電流で、電池電圧が4.2Vになるまで充電し、その後、4.2Vで定電圧充電を行った。そして、1回目の放電を、0.2Cの定電流で電池電圧が3.0Vになるまで行った。2回目以降の充放電では、電池を先と同一の条件で充電し、2C（0.5時間率）の定電流で、電池電圧が3.0Vになるまで放電した。2回目の2C電流での放電容量を、1回目の0.2C放電での放電容量で割って100を掛けた値を、高率放電比（ $R_{2C/0.2C}$ ）として求めた。高率放電比 $R_{2C/0.2C}$ が100に近いほど、電池の高率放電特性が優れていると言える。また、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の割合（ $R_{1st/100th}$ ）をサイクル維持率として百分率で求めた。サイクル維持率 $R_{1st/100th}$ が100に近いほど、電池のサイクル特性が良好であると言える。

以下に、合金粒子の製造方法を詳しく説明するが、本発明で用い得る合金粒子はこれらに限定されない。

実施例1～6

合金粒子を以下の方法で合成した。

塊状の単体原料を、表1に示す原料組成（Ti₂Sn）に沿って、所定の比率で混合した。得られた混合物は、アーク溶解炉で鋳造した。

次いで、ガスアトマイズ法を用いて、得られた鋳造合金から球状の合金粒子を得た。

ガスアトマイズ法で用いた噴射ノズル径は1mmφであり、ガス噴射圧は100kgf/cm²であった。

噴射ガスには、酸素を1%含むアルゴンガス（実施例1）、酸素を3

%含むアルゴンガス（実施例2）、酸素を5%含むアルゴンガス（実施例3）、酸素を1%含む窒素ガス（実施例4）、酸素を3%含む窒素ガス（実施例5）または酸素を5%含む窒素ガス（実施例6）を用いた。

ガスアトマイズ法で得られた合金粒子を45ミクロンメッシュのふるいを通して平均粒径 $28\text{ }\mu\text{m}$ の粉末を得た。

上記合金粒子のX線回折分析を行ったところ、表1に示す組成のA相とB相の存在が確認できた。また、電子線マイクロ分析（EPMA）で粒子の断面を分析したところ、やはり表1に示す組成のA相とB相の存在が確認できた。

次いで、A相における、酸素含有率 W_{ao} と窒素含有率 W_{an} 、およびB相における酸素含有率 W_{bo} と窒素含有率 W_{bn} を、透過型電子顕微鏡（TEM）および電子エネルギー損失分析（EELS）により求めた。すなわち、各酸素含有率および窒素含有率を、粒子断面の数点をTEMで観測するとともに、EELSで分析し、得られた元素比を重量比に換算することにより算出した。結果を表1に示す。

合金粒子における酸素含有率 W_o は、JIS Z 2613に準拠して、赤外線吸収法により求めた。また、合金粒子における窒素含有率 W_n は、JIS G 1228に準拠して、熱伝導度法により求めた。結果を表1に示す。

表 1

	原料組成	ガス	A相			B相			W _O +W _N (wt%)
			組成 (wt%)	W _{AO} (wt%)	組成 (wt%)	W _{Bn} (wt%)	W _{Bn} (wt%)	W _{Bn} (wt%)	
実施例 1	Ar+O ₂ (1%)		0.09	0.02		0.70	0.23	0.83	0.31
実施例 2	Ar+O ₂ (3%)		0.11	0.03		1.09	0.31	1.23	0.38
実施例 3	Ar+O ₂ (5%)		0.15	0.02		1.58	0.24	1.91	0.35
実施例 4	N ₂ +O ₂ (1%)		0.07	0.11		0.84	2.01	0.97	2.34
実施例 5	Ti ₂ Sn	N ₂ +O ₂ (3%)	0.10	0.15	Ti ₂ Sn	1.19	3.27	1.31	3.55
実施例 6		N ₂ +O ₂ (5%)	0.13	0.17		2.13	3.42	2.34	3.67
比較例 1	Ar		0.02	0.01		0.05	0.21	0.11	0.25
比較例 2	Ar+O ₂ (8%)		3.47	0.05		7.15	0.18	10.68	0.38
比較例 3	N ₂ +O ₂ (8%)		5.99	0.29		5.22	10.83	11.34	14.33
比較例 4	FeSi	Si	2.92	0.48	FeSi ₂	4.87	0.11	7.85	0.61
比較例 5	FeSn ₂	Ar+O ₂ (1%)	Sn	2.03	0.07	FeSn	3.33	0.40	5.37
比較例 6	NiAl		Al	7.21	0.30	NiAl	4.09	0.28	11.32
比較例 7	FeSi		Si	1.95	4.00	FeSi ₂	4.79	0.57	6.91
比較例 8	FeSn ₂	N ₂ +O ₂ (1%)	Sn	8.29	0.31	FeSn	5.01	5.59	13.40
比較例 9	NiAl		Al	3.37	1.78	NiAl	2.36	2.99	5.94

表 1において、実施例 1～6 のいずれにおいても、A 相には酸素および窒素がほとんど含まれておらず、B 相に多くの酸素および窒素が含まれている。これは、Ti が酸素および窒素と優先的に反応したためと思われる。なお、窒素を含まない噴射ガスを用いた場合にも、合金粒子に窒素が含まれるのは、原料が微量の窒素を含んでいるためと考えられる。

表 2 には、合金粒子を用いて製造した試験セルおよび円筒形電池の評価結果を示す。

表 2

	C_{1n1} mAh/g	$R_{disc/c}$ %	$R_{2c/0.2c}$ %	$R_{100th/1st}$ %
実施例 1	428	83	91	89
実施例 2	431	79	93	92
実施例 3	444	77	94	95
実施例 4	433	80	93	91
実施例 5	439	77	95	94
実施例 6	446	74	97	97
比較例 1	419	88	75	79
比較例 2	394	53	94	83
比較例 3	372	49	96	87
比較例 4	702	57	84	70
比較例 5	636	55	87	84
比較例 6	677	59	86	55
比較例 7	693	43	88	68
比較例 8	524	50	84	72
比較例 9	654	47	83	51

実施例 1 ~ 6 のいずれの電池も放電容量が高く、高率放電特性およびサイクル特性にも優れていることがわかる。

比較例 1 ~ 3

ガスアトマイズ法における噴射ガスの種類を表 1 に示すように変えたこと以外、実施例 1 と同様にして、球状の合金粒子を得た。

噴射ガスには、アルゴンガス（比較例 1）、酸素を 8 % 含むアルゴンガス（比較例 2）または酸素を 8 % 含む窒素ガス（比較例 3）を用いた。

得られた合金粒子の分析を、実施例 1 と同様に行った。結果を表 1 に示す。また、その合金粒子を用いて製造した試験セルおよび円筒形電池の評価を、実施例 1 と同様に行った。結果を表 2 に示す。

表 1 において、酸素も窒素も含まない Ar ガスのみによるガスアトマイズ法で合成した Ti Sn 合金（比較例 1）では、合金粒子中の酸素含有率が 0.11 重量%、窒素含有率が 0.25 重量% と低くなっている。また、比較例 1 の電池は、放電容量は高いが、高率放電特性およびサイクル寿命が現行リチウムイオン電池よりも劣っている。

一方、酸素を 8 % 含むアルゴンガス（比較例 2）および酸素を 8 % 含む窒素ガス（比較例 3）を用いた場合、合金粒子中の酸素含有率および窒素含有率は、それぞれ大幅に増加している。しかし、表 2 に示すように、初回の充電容量に対する放電容量の割合 (R_{disch}) が低下している。これは、A 相における酸素含有率および窒素含有率が大きくなりすぎ、活性な A 相（ここでは Sn）の多くが酸化または窒化されたためと考えられる。このような A 相がリチウムイオンを吸蔵するためには、Sn を金属状態まで還元する必要がある。そのため、不可逆容量が増加したものと考えられる。

比較例 4～6

粒状の単体原料を、表1に示す原料組成：FeSi（比較例4）、FeSn₂（比較例5）またはNiAl（比較例6）に沿って、所定の比率で混合したこと以外、実施例1と同様にして、鋳造合金を得た。得られた鋳造合金から、実施例1と同様の条件で、ガスアトマイズ法を用いて、球状の合金粒子を得た。

得られた合金粒子の分析を、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。また、その合金粒子を用いて製造した試験セルおよび円筒形電池の評価を、実施例1と同様に行った。結果を表2に示す。

比較例4～6の合金粒子は、B相がTi、Zrまたは希土類元素を含んでいない。そのため、A相における酸素含有率および窒素含有率が、それぞれ表1に示すように大きく、初回の充電容量に対する放電容量の割合（R_{disc/c}）も大きく低下している。

実施例7～12

粒状の単体原料を、表3に示す原料組成：CuZrSi₂に沿って、所定の比率で混合した。得られた混合物は、アーク溶解炉で鋳造した。得られた鋳造合金から、実施例1～6と同様の条件で、ガスアトマイズ法を用いて、球状の合金粒子を得た。

得られた合金粒子の分析を、実施例1～6と同様に行った。結果を表3に示す。また、その合金粒子を用いて製造した試験セルおよび円筒形電池の評価を、実施例1～6と同様に行った。結果を表4に示す。

表 3

	原料組成	雰圍氣	A相			B相			W _O (wt%)	W _n (wt%)	W _O +W _n (wt%)
			組成	W _{ao} (wt%)	W _{an} (wt%)	組成	W _{bo} (wt%)	W _{bn} (wt%)			
実施例 7	Ar+O ₂ (1%)	Ar+O ₂ (1%)	0.08	0.02		1.72	0.27	1.86	0.33	2.19	
実施例 8		Ar+O ₂ (3%)	0.11	0.02		1.90	0.28	2.04	0.34	2.38	
実施例 9	Ar+O ₂ (5%) CuZrSi ₂	Ar+O ₂ (5%)	0.13	0.03	CuZr	3.00	0.41	3.24	0.48	3.72	
実施例 10		N ₂ +O ₂ (1%)	0.08	0.11		1.47	2.53	1.57	2.66	4.23	
実施例 11	N ₂ +O ₂ (3%) N ₂ +O ₂ (5%)	N ₂ +O ₂ (3%)	0.10	0.16	NiLa	1.81	2.90	1.96	3.17	5.13	
実施例 12		N ₂ +O ₂ (5%)	0.14	0.19		2.32	3.25	2.51	3.49	6.00	
実施例 13	NiLaGa	Ga	0.16	0.21	NiLa	1.95	2.80	2.12	3.11	5.23	
実施例 14	NiCeIn ₂	In	0.13	0.25	NiCe	2.23	3.14	2.43	3.41	5.84	

表 4

	C _{in} mAh/g	R _{disc/c} %	R _{2C/0.2C} %	R _{100th/1st} %
實施例 7	643	84	90	87
實施例 8	651	82	94	91
實施例 9	659	79	95	94
實施例 10	648	82	91	89
實施例 11	653	78	94	92
實施例 12	668	75	96	95
實施例 13	512	72	91	94
實施例 14	693	78	94	97

実施例 7～12 の合金粒子では、いずれも合金粒子全体に含まれる酸素含有率 W_O および窒素含有率 W_N が、 $0 < W_O < 10$ 重量%、 $0 < W_N < 10$ 重量%、 0.5 重量% $\leq W_O + W_N \leq 10$ 重量% を満たしている。また、実施例 7～12 の電池は、いずれも高容量で高率放電特性に優れ、かつ長寿命である。

実施例 13～14

粒状の単体原料を、表 3 に示す原料組成：NiLaGa または NiCeIn₂に沿って、所定の比率で混合した。得られた混合物は、アーチ溶解炉で鋳造した。得られた鋳造合金から、水アトマイズ法を用いて、合金粒子を得た。水アトマイズは窒素雰囲気中で行った。水アトマイズ法で合金に導入される酸素や窒素は、水に溶存する酸素と窒素、さらには水と溶湯との衝突の際に水の分解で発生した酸素から供給される。

水アトマイズ法では、噴出圧 800 kgf/cm² の水を合金の溶湯にぶつけることで、合金を急冷し、微粉化する。得られた合金粒子を 45 ミクロンメッシュのふるいを通して、平均粒径 20 μm の粉末を得た。

得られた合金粒子の分析を、実施例 1 と同様に行った。結果を表 3 に示す。また、その合金粒子を用いて製造した試験セルおよび円筒形電池の評価を、実施例 1 と同様に行った。結果を表 4 に示す。

EPMA による粒子断面の分析では、水アトマイズ法で合成した粒子の表面に、平均厚 18 nm 程度の酸化物被膜が生成していることが判明した。

表 3 から、B 相に、A 相よりもかなり多くの酸素と窒素が導入されていることがわかる。

実施例 13～14 の合金粒子では、いずれも合金粒子全体に含まれる

酸素含有率 W_0 および窒素含有率 W_n が、 $0 < W_0 < 10$ 重量%、 $0 < W_n < 10$ 重量%、 0.5 重量% $\leq W_0 + W_n \leq 10$ 重量%を満たしている。また、実施例13～14の電池は、いずれも高容量で高率放電特性に優れ、かつ長寿命である。

以上の実施例1～14において、酸素および窒素を多く含んだB相は、TEM観察および電子線回折分析により、低結晶または非晶質の状態であることが判明した。B相には、その一部が微細な酸化物および窒化物を形成することで、多くの粒界が形成された。そのため粒子内のリチウムイオンの伝導経路が増加し、良好なリチウムイオン伝導性が発現し、電池の高率放電特性も向上した。また、B相は、A相の膨張・収縮による応力の吸収にも適しているため、電池のサイクル寿命も向上した。B相に酸素を導入すると、ある程度の応力緩和の効果が得られるが、B相に、さらに、窒素が導入されると、応力緩和の効果は大きく向上すると考えられる。

実施例15～19

合金粒子を以下の方法で合成した。

ステンレスボール（直径4.8cm）25個を入れたステンレス製ポットミル（容量500ml）中に、粒径4.5μm以下の単体原料を、表5に示す原料組成：Ti Pb（実施例15）、Zr Sb₂（実施例16）、Ti Co Bi（実施例17）、Ti₂Sn（実施例18）またはTi Si₂（実施例19）に沿って、所定の比率で投入した。

また、実施例15～17においては、表5に示す粒径4.5μm以下の所定の添加物を、原料と添加物との合計に対して表5に示す割合でポットミル中に投入した。フッ素を合金に添加する際には、顆粒状のLiF

を添加物として用いた。

ポットミルに投入する原料の合計は、添加物を含めて15gとした。

ポットミル内には、酸素を3%含むアルゴンガスを封入した。

ポットミルを60 rpmの一定回転で10日間、稼働させた。その結果、平均粒径約0.8 μmの合金粒子が得られた。

得られた合金粒子のX線回折分析を行ったところ、どの合金粒子もブロードな回折パターンを示したことから、低結晶または非晶質の状態であることが判明した。また、前記回折パターンおよびTEMを利用して、合金粒子の相構造を解析した。その結果、全ての粉末が、表5に示すA相と、金属間化合物のB相とを有することが判明した。

次いで、得られた合金粒子の分析を、実施例1と同様に行った。結果を表5に示す。また、その合金粒子を用いて製造した試験セルおよび円筒形電池の評価を、実施例1と同様に行った。結果を表6に示す。

表 5

原料組成	雰囲気	添加物	添加量	A相			B相			W _O (wt%)	W _n (wt%)	W _O +W _n (wt%)
				wt%	組成(wt%)	W _{ao} (wt%)	W _{an} (wt%)	組成(wt%)	W _{bo} (wt%)	W _{bn} (wt%)		
実施例15 TiPb		LiF	1.00	Pb	0.09	0.02	PbTi ₄	0.93	0.30	1.08	0.34	1.42
実施例16 ZnS ₂	S	0.50	Sb	0.10	0.03	SbZr	1.48	0.15	1.62	0.22	1.84	
実施例17 TiCoBi	Ar+O ₂ (3%)	P	1.00	Bi	0.13	0.02	Co ₂ Ti	2.35	0.11	2.54	0.19	2.73
実施例18 Ti ₂ Sn	-	-	Sn	0.12	0.04	Ti ₆ Sns	3.48	0.42	3.67	0.55	4.22	
実施例19 TiSi ₂	-	-	Si	0.10	0.02	TiSi	4.10	0.35	4.26	0.43	4.69	
実施例20 TiPb	LiF	1.00	Pb	0.17	0.21	PbTi ₄	2.46	3.41	2.64	3.67	6.31	
実施例21 ZnS ₂	S	0.50	Sb	0.11	0.12	SbZr	3.14	4.10	3.17	4.25	7.42	
実施例22 TiCoBi	P	1.00	Bi	0.14	0.20	Co ₂ Ti	3.05	2.88	3.22	3.12	6.34	
実施例23 Ti ₂ Sn	-	-	Sn	0.16	0.13	Ti ₆ Sns	4.09	5.12	4.28	5.29	9.57	
実施例24 TiSi ₂	-	-	Si	0.14	0.17	TiSi	4.53	4.62	4.69	4.87	9.56	
比較例10 TiPb	LiF	1.00	Pb	0.02	0.01	PbTi ₄	0.14	0.10	0.19	0.14	0.33	
比較例11 ZnS ₂	S	0.50	Sb	0.03	0.04	SbZr	0.11	0.21	0.17	0.26	0.43	
比較例12 TiCoBi	Ar	P	1.00	Bi	0.02	0.03	Co ₂ Ti	0.17	0.16	0.21	0.22	0.43
比較例13 Ti ₂ Sn	-	-	Sn	0.04	0.05	Ti ₆ Sns	0.19	0.11	0.26	0.18	0.44	
比較例14 TiSi ₂	-	-	Si	0.03	0.04	TiSi	0.08	0.14	0.14	0.19	0.33	
比較例15 TiPb	LiF	1.00	Pb	3.90	0.22	PbTi ₄	6.42	9.01	10.34	9.24	19.58	
比較例16 ZnS ₂	S	0.50	Sb	5.11	0.31	SbZr	4.13	10.01	9.28	10.35	19.63	
比較例17 TiCoBi	P	1.00	Bi	4.73	0.18	Co ₂ Ti	7.57	9.25	12.35	9.47	21.82	
比較例18 Ti ₂ Sn	-	-	Sn	6.22	0.24	Ti ₆ Sns	4.81	11.09	11.06	11.38	22.44	
比較例19 TiSi ₂	-	-	Si	5.39	3.71	TiSi	2.27	6.33	7.69	10.08	17.77	

表 6

	C_{1n1} mAh/g	R_{ulsc}/c %	$R_{2c}/0.2c$ %	$R_{100th}/1st$ %
実施例 16	521	83	91	89
実施例 16	724	80	93	87
実施例 17	536	77	92	91
実施例 18	426	80	94	97
実施例 19	719	77	93	94
実施例 20	534	74	95	90
実施例 21	694	79	94	92
実施例 22	644	74	91	93
実施例 23	451	79	96	98
実施例 24	720	73	94	95
比較例 10	561	85	83	66
比較例 11	742	82	85	64
比較例 12	549	80	81	66
比較例 13	437	84	78	78
比較例 14	736	79	74	61
比較例 15	511	50	84	49
比較例 16	694	47	86	60
比較例 17	512	49	85	58
比較例 18	396	59	83	70
比較例 19	679	43	84	60

実施例 20～24

ポットミル内に、酸素を3%含む窒素ガスを封入したこと以外、実施例15～19と同様の操作を行い、平均粒径約0.8μmの合金粒子を得た。得られた合金粒子のX線回折分析を行ったところ、どの合金粒子もブロードな回折パターンを示したことから、低結晶または非晶質の状態であることが判明した。また、前記回折パターンおよびTEMを利用して、合金粒子の相構造を解析した。その結果、全ての粉末が、表5に示すA相と、金属間化合物のB相とを有することが判明した。

次いで、得られた合金粒子の分析を、実施例1と同様に行った。結果を表5に示す。また、その合金粒子を用いて製造した試験セルおよび円筒形電池の評価を、実施例1と同様に行った。結果を表6に示す。

比較例 10～14

ポットミル内に、純度99.999%のアルゴンガスを封入したこと以外、実施例15～19と同様の操作を行い、平均粒径約0.8μmの合金粒子を得た。得られた合金粒子のX線回折分析を行ったところ、どの合金粒子もブロードな回折パターンを示したことから、低結晶または非晶質の状態であることが判明した。また、前記回折パターンおよびTEMを利用して、合金粒子の相構造を解析した。その結果、全ての粉末が、表5に示すA相と、金属間化合物のB相とを有することが判明した。

次いで、得られた合金粒子の分析を、実施例1と同様に行った。結果を表5に示す。また、その合金粒子を用いて製造した試験セルおよび円筒形電池の評価を、実施例1と同様に行った。結果を表6に示す。

比較例10～14でサイクル特性が不充分であるのは、合金粒子に酸素や窒素がほとんど含まれておらず、粒子内の粒界が少なく、膨張応力

が緩和されにくいためと考えられる。

比較例 15～19

ポットミル内に、空気を封入したこと以外、実施例 15～19 と同様の操作を行い、平均粒径約 $0.8 \mu\text{m}$ の合金粒子を得た。得られた合金粒子の X 線回折分析を行ったところ、どの合金粒子もブロードな回折パターンを示したことから、低結晶または非晶質の状態であることが判明した。また、前記回折パターンおよび TEM を利用して、合金粒子の相構造を解析した。その結果、全ての粉末が、表 5 に示す A 相と、金属間化合物の B 相とを有することが判明した。

次いで、得られた合金粒子の分析を、実施例 1 と同様に行った。結果を表 5 に示す。また、その合金粒子を用いて製造した試験セルおよび円筒形電池の評価を、実施例 1 と同様に行った。結果を表 6 に示す。

表 5において、比較例 10～14 に比べ、実施例 15～24 では、B 相に酸素と窒素が多く含まれている。

また、表 6において、実施例 15～24 の電池は、高率放電特性および寿命特性に優れている。一方、高純度 Ar ガス雰囲気下で合成した合金粒子を含む比較例 10～14 の電池は、寿命特性および高率放電特性が不充分である。

また、空気雰囲気下で合成した合金粒子を含む比較例 15～19 の電池は、合金粒子の A 相における酸素含有率および窒素含有率が大きすぎるため、大きな不可逆容量を有することがわかる。

なお、添加物のほとんどは B 相でのみ検出された。

以上のように、本発明の実施例にかかる合金粒子を負極に用いた電池は、比較例の電池に比べて、高容量で、サイクル特性および高率放電特

性に優れていた。また、優れた特性を有する合金粒子においては、酸素および窒素の総量の 70 重量%以上が、B 相に含まれていた。また、高容量で、高率放電特性に優れ、かつ、長寿命の電池を与える合金粒子では、酸素の含有率 W_0 と窒素の含有率 W_n が、 $0 < W_0 < 10$ 重量%、 $0 < W_n < 10$ 重量%、および 0.5 重量% $\leq W_0 + W_n \leq 10$ 重量% を満たしていた。

なお、上記実施例では、正極に $\text{LiMn}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$ を用いた場合について説明したが、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 などを用いても同様の効果があることはいうまでもない。

産業上の利用の可能性

以上述べたように、本発明によれば、高容量で、長寿命で、高率放電特性に優れ、リチウムのデンドライトによる短絡のない、信頼性の高い非水電解質二次電池を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な正極、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極およびリチウム塩を含む非水電解質からなる非水電解質二次電池であって、

前記負極が、金属元素および半金属元素よりなる群から選ばれた少なくとも2種と、酸素および窒素から選ばれた少なくとも1種とを含む合金粒子からなり、

前記合金粒子が、電気化学的にリチウムイオンの吸蔵・放出が可能なA相と、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出できないがリチウムイオン伝導性またはリチウムイオン透過性を有するB相とを有し、

A相における酸素含有率W_{a0}と窒素含有率W_{aN}との合計が0.5重量%未満であり、B相における酸素含有率W_{b0}と窒素含有率W_{bn}との合計が1.0重量%以上である非水電解質二次電池。

2. A相が、Sn、Si、Al、Ga、In、Pb、SbおよびBiよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含み、B相が、Ti、Zrおよび希土類元素よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含んでいる請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。

3. A相が、B相に囲まれている請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。

4. A相における酸素含有率W_{a0}と窒素含有率W_{aN}およびB相における酸素含有率W_{b0}と窒素含有率W_{bn}が、{(W_{b0}+W_{bn})/(W_{a0}+W_{aN})>4}を満たす請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。

5. 前記合金粒子における酸素含有率W₀と窒素含有率W_nが、0<W₀<10重量%、0<W_n<10重量%、および0.5重量%≤W₀+W_n≤10重量%を満たす請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。

6. 前記合金粒子が、さらに、フッ素、硫黄およびリンよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含み、かつ、前記合金粒子における、フッ素、硫黄およびリンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の含有率Wfと、酸素含有率Woと、窒素含有率Wnとの合計が、0.5～1.0重量%である請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池。

1/2

FIG. 1

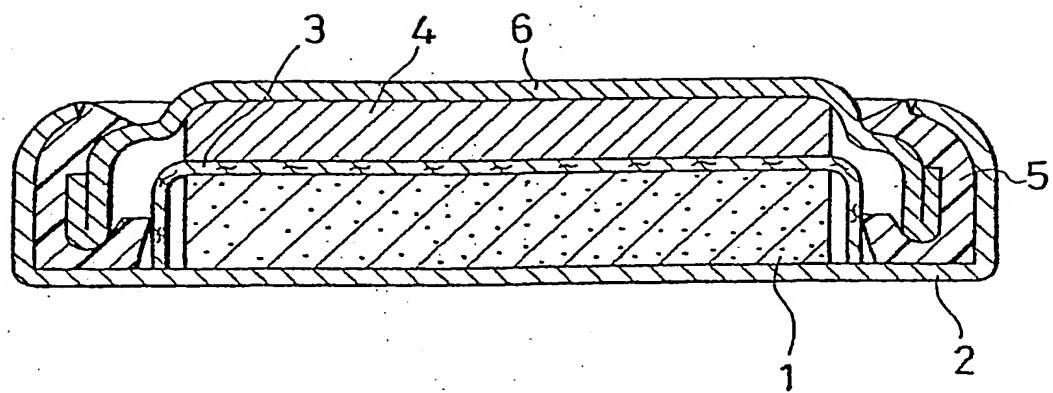
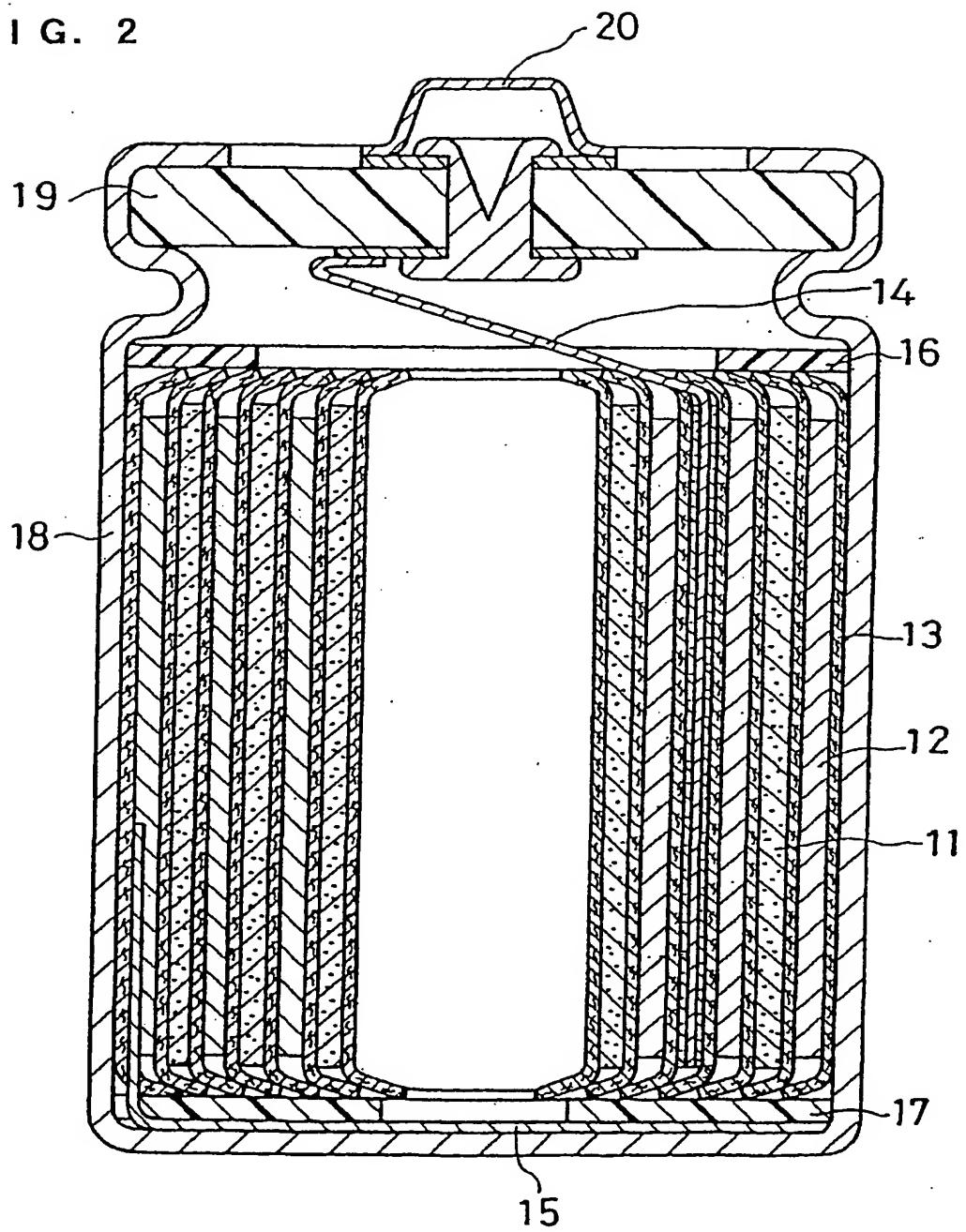


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06189

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M4/38, 4/02, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/02, 4/38-4/46, 10/40Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-86854 A (Hitachi, Ltd.), 30 March, 1999 (30.03.99), (Family: none)	1-6
A	JP 11-86853 A (Hitachi, Ltd.), 30 March, 1999 (30.03.99), (Family: none)	1-6
A	JP 2000-173611 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 23 June, 2000 (23.06.00), (Family: none)	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 02 October, 2001 (02.10.01)	Date of mailing of the international search report 09 October, 2001 (09.10.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/06189

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.CI' H01M4/38, 4/02, 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.CI' H01M4/02, 4/38-4/46, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公報実用新案公報 1971-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-86854 A(株式会社日立製作所), 30.3月.1999(30.03.99) (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-86853 A(株式会社日立製作所), 30.3月.1999(30.03.99) (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-173611 A(松下電器産業株式会社), 23.6月.2000 (23.06.00) (ファミリーなし)	1-6

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 02.10.01

国際調査報告の発送日

09.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

高木 正博



4 X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.